

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-337957

(43) 公開日 平成10年(1998)12月22日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

B 4 1 M 5/26

B 4 1 M 5/26

Y

G 1 1 B 7/24

5 1 6

G 1 1 B 7/24

5 1 6

審査請求 有 請求項の数 3 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号

特願平9-152583

(22) 出願日

平成9年(1997)6月10日

(71) 出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72) 発明者 小林 功

栃木県芳賀郡市貝町赤羽2606 花王株式会社
社研究所内

(72) 発明者 恩田 智彦

栃木県芳賀郡市貝町赤羽2606 花王株式会社
社研究所内

(74) 代理人 弁理士 笹島 富二雄

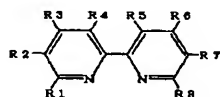
(54) 【発明の名称】 光記録媒体

(57) 【要約】

【課題】 銀または銀を主成分とする合金からなる光反射層の耐久性を向上する。

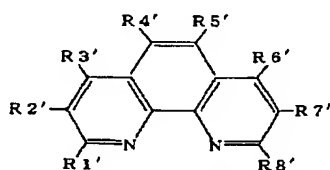
【解決手段】 基板1上に、有機色素記録層2と銀または銀を主成分とする合金からなる光反射層3とを順次積層した後、光反射層3の表面を、一般式

【化1】

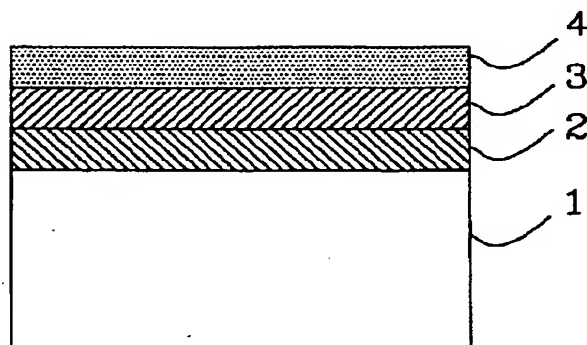


で示されるジピリジル系化合物、あるいは、一般式

【化2】



で示されるフェナントロリン系化合物で処理し、さらにその上に保護層4を形成して光記録媒体を構成する。

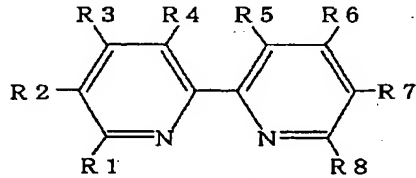


【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板と、

該基板上に積層され、前記基板側とは反対側の表面を、
一般式

【化1】



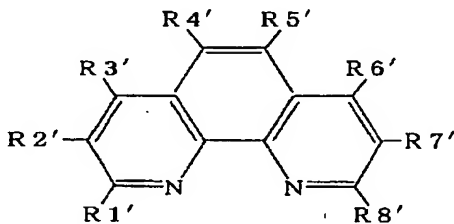
【R1～R8は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、アミノ基、ニトロ基、メルカプト基、シアノ基、スルホン酸基、アシル基、アルデヒド基、カルボキシ基、炭化水素基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アシルオキシ基、エステル基、チオエステル基、チオカルボン酸基、 $-NHR$ 、 $-NRR'$ （R、R' はアルキル基）のいずれかを表す】で示されるジピリジル系化合物で処理した、銀または銀を主成分とする合金からなる光反射層と、

を含んで構成されることを特徴とする光記録媒体。

【請求項2】 基板と、

該基板上に積層され、前記基板側とは反対側の表面を、
一般式

【化2】



【R1'～R8' は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、アミノ基、ニトロ基、メルカプト基、シアノ基、スルホン酸基、アシル基、アルデヒド基、カルボキシ基、炭化水素基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アシルオキシ基、エステル基、チオエステル基、チオカルボン酸基、 $-NHR$ 、 $-NRR'$ （R、R' はアルキル基）のいずれかを表す】で示されるフェナントロリン系化合物で処理した、銀または銀を主成分とする合金からなる光反射層と、

を含んで構成されることを特徴とする光記録媒体。

【請求項3】 前記基板と光反射層との間に、有機色素記録層を設けたことを特徴とする請求項1 または請求項2 に記載の光記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、光記録媒体に関し、特に、銀または銀を主成分とする合金の光反射層を

有する光記録媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、光記録媒体である光ディスクの光反射層には、金あるいはアルミニウム合金が広く用いられている。金は反射率が高く、しかも化学的に安定であるため、主に有機色素を記録層に有する追記型光ディスク（CD-R等）に利用されている。ただし、金は高価であり、製造コストを削減するためにはより安価な材料が必要とされる。

10 【0003】 一方、アルミニウム合金は、安価で、比較的高い反射率を有し、化学的にも比較的安定なため、再生専用の光ディスク（CD-ROM、DVD-ROM等）や、書換え型光ディスク（CD-RW、DVD-RAM、MO等）に用いられている。しかし、追記型光ディスクであるCD-Rの光反射層では、有機色素記録層における光ビームの減衰を補えるに十分な高い反射率が要求されるため、反射率が金ほど高くないアルミニウム合金を用いるまでには至っていない。

20 【0004】 金やアルミニウム合金以外の光反射層材料としては、金と同程度あるいはそれ以上の反射率を有する銀が考えられる（特開昭57-212638号公報等参照）。しかも、銀は金よりもはるかに安価であるため、高い反射率と経済性との両面を満足し、追記型光ディスクであるCD-Rの光反射層にも適用し得るものである。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、銀は化学的にはそれほど安定ではなく、それを光記録媒体の光反射層として利用した場合、光記録媒体の信頼性に問題が生じるおそれがある。特に、その光記録媒体を長期間保存した際にエラー発生率が増加するといった問題が生じ易い。

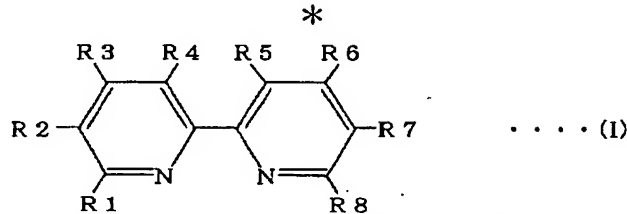
30 【0006】 銀の化学的安定性を向上させる方法としては、銀に他の金属元素を添加し、銀合金を形成する方法が提案されている（例えば、特開昭61-134945号公報、特開平3-122845号公報等参照）。本発明者も、それらの合金を用いて光ディスクを作製し、その耐環境試験を行なったが、十分な性能は得られなかった。また、銀を合金化すると反射率が低下し、光記録媒体の性能上好ましくないという問題点があった。

40 【0007】 また、特開平6-231488号公報、特開平7-105572号公報では、銀で形成した光反射層の表面をトリアジンチオール系化合物、トリアジンアミン系化合物、メルカプトベンゾイミダゾール系化合物などで処理することにより耐食性が向上し、高い信頼性をもつ光ディスクが得られることが開示されている。本発明者も、銀の光反射層をこれらの化合物によって処理した光記録媒体を作製し、耐環境試験を行なったが、処理を施さないものに比べて信頼性・耐久性は向上していたものの、いまだ十分なものではなかった。

50 【0008】 本発明はこのような従来の問題点に鑑み、

金よりも反射率が高く、かつ安価な、銀あるいは銀を主成分とする合金を光反射層に有する光記録媒体において、銀あるいは銀合金の化学的安定性を向上させ、信頼性および耐久性の優れた光記録媒体を提供することを目的とする。

【0009】



【0011】で示されるジピリジル系化合物で処理した、銀または銀を主成分とする合金からなる光反射層と、を含んで構成する。すなわち、銀または銀を主成分とする合金からなる光反射層の表面に、ジピリジル系化合物を付着させたものとする。ここで、R1～R8は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシル基、アミノ基、ニトロ基、メルカプト基、シアノ基、スルホン酸基、アシル基、アルデヒド基、カルボキシル基、炭化水素基、アルキルチオ基、アリール基、アリー※20

＊【課題を解決するための手段】このため、請求項1に係る発明では、光記録媒体を、基板と、該基板上に積層され、前記基板側とは反対側の表面を、一般式(I)

【0010】

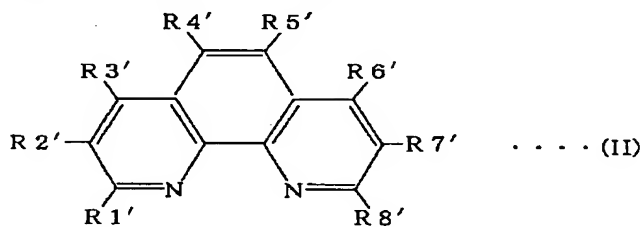
【化3】

※ルオキシ基、アリールチオ基、アシルオキシ基、エステル基、チオエステル基、チオカルボン酸基、 $-\text{NHR}$ 、 $-\text{NRR}'$ (R、R' はアルキル基) のいずれかを表すものとする。

【0012】同様に、請求項2に係る発明では、光記録媒体を、基板と、該基板上に積層され、前記基板側とは反対側の表面を、一般式(II)

【0013】

【化4】



【0014】で示されるフェナントロリン系化合物で処理した、銀または銀を主成分とする合金からなる光反射層と、を含んで構成する。ここで、R1'～R8'は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシル基、アミノ基、ニトロ基、メルカプト基、シアノ基、スルホン酸基、アシル基、アルデヒド基、カルボキシル基、炭化水素基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アシルオキシ基、エステル基、チオエステル基、チオカルボン酸基、 $-\text{NHR}$ 、 $-\text{NRR}'$ (R、R' はアルキル基) のいずれかを表すものとする。 $-\text{NHR}$ および $-\text{NRR}'$ のアルキル基の長さについては特に限定しないが、通常は炭素数1～20のアルキル基が好ましく用いられる。

【0015】一般式(I) および一般式(II)で示されるいずれの化合物も、水和物の形態で用いることもできる。このような構成とすることにより、光反射層を形成する銀または銀を主成分とする合金の、化学的安定性を向上させる。本発明の光記録媒体は、再生専用型、書換え型、追記型のいずれのタイプの光記録媒体にも適用できるが、請求項3に係る発明のように、前記基板と光反射層との間に、有機色素記録層を設け、高反射率と経済性とを強く要求される追記型の光記録媒体として用いた場合に最も効果的である。この場合、光反射層の上に、保

護層、接着層、第2基板などの層を順次積層した構成としてもよい。

30 【0016】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施の形態を図面に基づいて説明する。図1は、本発明の光記録媒体の一実施形態である追記型光ディスクの構造を示す断面図である。基板1の上に、有機色素記録層2、光反射層3、および保護層4が順次積層してある。

【0017】基板1は、記録用光ビームおよび再生用光ビームに対して透明な材質、例えば樹脂やガラスなどから構成するのが好ましく、特に、取り扱いが容易で安価であることから、樹脂が好ましい。樹脂としては具体的には例えば、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ABS樹脂等を用いることができる。基板の形状および寸法は特に限定されないが、通常、ディスク状であり、その厚さは、通常0.5～3mm程度、直径は40～360mm程度である。基板の表面には、情報を記録したプリピットあるいはトラッキング用やアドレス用のためにグルーブ等の所定のパターンが必要に応じて設けられる。

【0018】有機色素記録層2を形成する色素薄膜の色素としては、光、例えばレーザーのエネルギーを吸収して光学的性質が変化するものであれば、特に制限されない。

具体的には、有機色素であるシアニン系色素、スクアリリウム系色素、クロコニウム系色素、アズレニウム系色素、トリアリールアミン系色素、アントラキノン系色素、含金属アゾ系色素、ジチオール金属錯塩系色素、インドアニリン金属錯体系色素、フタロシアニン系色素、ナフトロシアニン系色素、分子間CTコンプレックス系色素等が好ましく用いられる。また、これらの色素は単独であるいは併用して用いることができる。また、色素薄膜には、酸化防止剤、バインダー等を添加することができる。

【0019】有機色素記録層2の形成方法としては、有機色素を有機溶媒に溶解して、透明な基板1上にスピコートする方法が好ましく用いられるが、フタロシアニン系色素のように昇華性を有する色素については蒸着法を用いることもできる。有機色素記録層2の色素薄膜の膜厚は、レーザ等の記録するために用いられる光のエネルギーに対する記録感度、性能係数等を考慮して、使用する波長、反射層4の光学物性および色素薄膜の材質等に応じて適宜選択され、通常、120～150nmの範囲である。

【0020】光反射層3は、銀あるいは銀を主成分とする合金で形成される。銀と混合して銀合金を形成する元素としては、特に限定されないが、例えばAl、Au、Cu、Cr、Ni、Pt、Sn、In、Pd、Ti、Fe、Ta、W、Znなどがあげられる。合金中の銀の組成比率も特に限定はされないが、光反射層で高い反射率を得るためには、50原子%以上が好ましく、特に80原子%以上がさらに好ましい。光反射層3の厚さは、通常10～200nmに設定される。これより薄いと高い反射率は得*

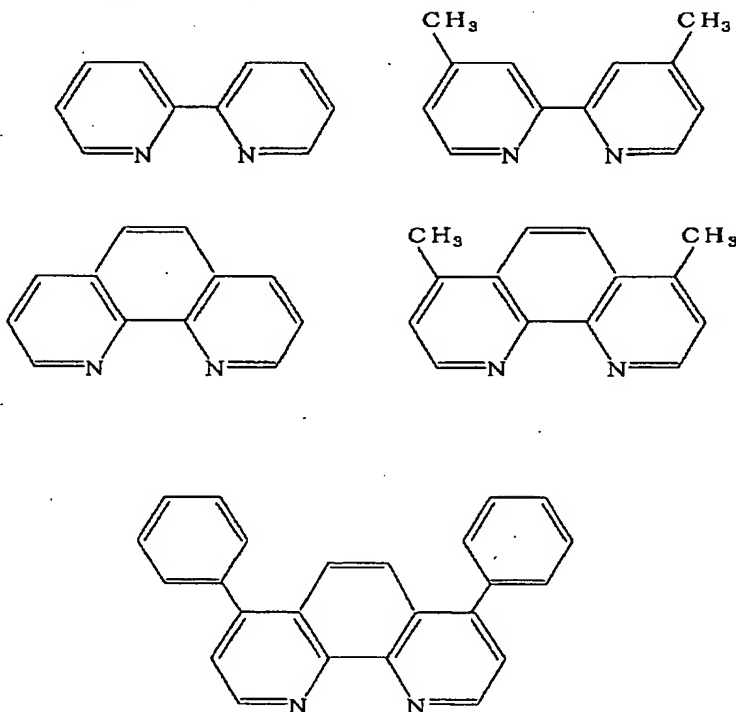
＊られず、またこれより厚くても顕著な効果が現れない。

【0021】光反射層3の形成方法は特に限定されないが、均質な膜を容易に形成でき、大量生産も容易である、スパッタリング法や真空蒸着法等の気相成長法を用いるのが好ましい。本発明では、銀または銀を主成分とする合金からなる光反射層3を形成後、この光反射層3の基板1側とは反対側の表面を、上述した一般式(I)で示されるジピリジル系化合物、または一般式(II)で示されるフェナントロリン系化合物で処理する。一般に、R1～R8(またはR1'～R8')は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、アミノ基、ニトロ基、メルカプト基、シアノ基、スルホン酸基、アシル基、アルデヒド基、カルボキシ基、炭化水素基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アシルオキシ基、エステル基、チオエステル基、チオカルボン酸基、-NHR、-NR R'(R、R'はアルキル基)のいずれかでよいが、銀への吸着性向のため、R1およびR8(またはR1'およびR8')は水素原子であることが好ましい。また、R2～R7(またはR2'～R7')の中で隣接するRは、縮合環を形成していてもよい。合成の容易さ、並びに、コスト面からR2～R7(またはR2'～R7')は、水素原子、メチル基、フェニル基のいずれかであることが好ましい。

【0022】具体的には、以下のような構造の化合物があげられる。

【0023】

【化5】



【0024】また、これらの化合物は水和物でもよい。 50 前記化合物による光反射層3の表面処理は、前記化合物

を適当な溶媒に溶解させ処理液とし、光反射膜上に処理液を塗布した後、乾燥させて行なう。塗布の方法としては特に限定されないが、スピンコートあるいはディップコートが好ましく用いられる。

【0025】処理液用の溶媒としては特に限定されないが、前記化合物の溶解度や取り扱いの容易さからアルコール系、あるいは、エーテル系溶媒が好ましく、例えばエタノール、ジエチルエーテルなどがあげられる。溶媒中の化合物の濃度は、通常0.0001～5.0重量%が好ましく、さらには、0.001～0.1重量%が好ましい。これより低濃度だと、化合物による光反射層3の処理効果が十分ではなく、逆にこれより高濃度にしても効果の顕著な向上は見られない。

【0026】溶媒の乾燥（揮発）は、室温でのスピン乾燥法で行なうことができる。必要に応じて、雰囲気加熱、除湿によって乾燥を促進させることができる。このような処理を施すことにより、銀または銀合金からなる光反射層3の表面に、一般式(I)で示されるジピリジル系化合物、または一般式(II)で示されるフェナントロリン系化合物が付着した状態となり、光反射層3の化学的安定性が格段に向上する。

【0027】保護層4は、光反射層3を上述の方法で表面処理した後、耐摩擦性や耐食性を向上させるために、単層または複数層設けられる。この保護層4は種々の有機系あるいは無機フィラーを混合した有機系物質から構成されることが好ましく、特に、放射線硬化型化合物やその組成物を、電子線、紫外線等の放射線により硬化させた物質から構成されることが好ましい。保護層の厚さは、通常、合計で0.1～100 μm程度であり、スピンコート、グラビア塗布、スプレーコート、ロールコートなど、通常の方法により形成することができる。

【0028】上述した構成の追記型光ディスクでは、基板1側から記録用光ビームを照射することにより、有機色素記録層2の光学的性質を変化させて情報信号を記録する。一方、再生時には、記録用光ビームよりも弱く、有機色素記録層2の光学的性質が変化しない程度の再生用光ビームを基板1側から照射し、その反射光に基づいて、記録された情報信号を読み出す。この反射光は、有機色素記録層2で減衰するが、銀または銀合金を用いた光反射層3は、金と同程度の反射率を有し、実用上問題のない強度の反射光を得ることができる。

【0029】さらに、光反射層3には上述した表面処理を施してあるため、従来、銀または銀を主成分とする合金を用いた光反射層の欠点とされていた信頼性・耐久性が改善され、金を光反射層に用いた光ディスクと同等の信頼性・耐久性を示す。これにより、例えば、光ディスクを高湿高湿度下で長期間保存した場合でも、エラー発生率が著しく大きくなるようなことはない。

【0030】尚、本発明は上述した追記型光記録媒体の他、再生専用型、書換え型等の各種光記録媒体に適用可

10

20

30

40

50

能である。再生専用型の光記録媒体の場合には、上述した基板と光反射層との他に、保護層、接着層、第2基板などを有するものが考えられ、書換え型の光記録媒体の場合には、上述した基板と光反射層との他に誘電体層、相変化型記録層、保護層、接着層、第2基板などの層を有するものが考えられる。また、磁気を利用した書換え型光記録媒体（光磁気ディスク等）の場合には、上述した基板と光反射層との他に、干渉層、再生層、非磁性中間層、磁性記録層、磁性書込み層、保護層などの層を有するものが考えられる。

【0031】〔実施例〕以下に本発明の効果を具体的に示すために、実施例をあげて説明する。

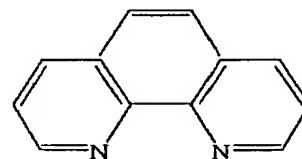
（実施例1）サンプルとして、直径120mm、板厚1.2mmの、螺旋状の案内溝を有するポリカーボネート基板を用い、シアニン系有機色素を有機色素記録層に、銀を光反射層に有する追記型光ディスクを作製した。

【0032】まず、シアニン色素を有機溶媒に溶解し、フィルターで濾過して不純物を取り除いた後、スピンコーター（エイブル社製）により基板上に塗布して有機色素記録層を形成した。続いて、オープンで加熱処理を行い、溶媒を完全に除去した後、DCマグネトロンスパッタ装置により、膜厚100nmの銀の光反射層を成膜した。

【0033】次に、下記構造式

【0034】

【化6】



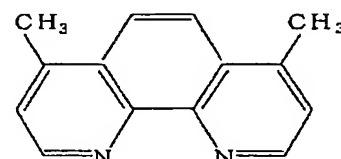
【0035】で表される1,10-フェナントロリンの1水和物をエタノールに溶解させ、0.01重量%の濃度の溶液を作製し、スピンコート法により銀の光反射膜上に塗布した。その後、10秒間スピン乾燥を行なった。そして、表面処理を施した銀の光反射膜上に、紫外線硬化型樹脂をスピンコート法で塗布し、紫外線照射によって硬化させ保護層を形成した。保護層の硬化後の膜厚は5 μmであった。

【0036】（実施例2）光反射層を、銀・チタン合金（チタン10原子%）で形成した以外は、実施例1と同様にしてサンプルを作製した。

（実施例3）光反射層の表面処理に用いた化合物を下記構造式

【0037】

【化7】

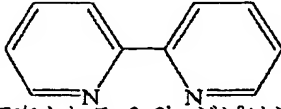


【0038】で表される4,7-ジメチル-1,10-フェナントロリンにした以外は、実施例1と同様にしてサンプルを作製した。

(実施例4) 光反射層の表面処理に用いた化合物を下記構造式

【0039】

【化8】



【0040】で表される2,2'-ジピリジルにした以外は、実施例1と同様にしてサンプルを作製した。

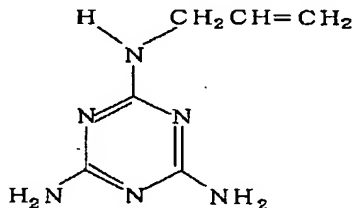
(実施例5) 基板として、あらかじめ74分間分のデータに対応するピット(凹凸)が形成されているポリカーボネート基板を用い、有機色素記録層を設けない以外は、実施例1と同様にして再生専用光ディスク(CD-ROM)を作製した。

【0041】(比較例1) 光反射層の表面処理を施さなかった以外は、実施例2と同様にしてサンプルを作製した。

(比較例2) 光反射層の表面処理に用いた化合物を下記構造式

【0042】

【化9】



*30

	反射膜	表面処理剤	最大ブロックエラーレート(C/S)	
			試験前	試験後
実施例1	銀	1,10-フェナントロリン	25	28
実施例2	銀-チタン合金(9:1)	1,10-フェナントロリン	20	21
実施例3	銀	4,7-ジメチル-1,10-フェナントロリン	32	38
実施例4	銀	2,2'-ジピリジル	22	27
実施例5	銀	1,10-フェナントロリン	21	25
比較例1	銀	なし	21	264
比較例2	銀	トリアジン系化合物	28	105
比較例3	銀	なし	26	248
参考例1	金	なし	24	28

【0047】 実施例1～実施例5の本発明のサンプルで 50 は、高温高湿試験の前後において、ブロックエラーレ

*【0043】で表されるトリアジンアミン系化合物にし、溶媒として水を用い、0.02重量%の溶液を作製し、スピンコート法により光反射層表面の処理を行なった以外は、実施例1と同様にしてサンプルを作製した。

(比較例3) 光反射層の表面処理を施さなかった以外は、実施例5と同様にしてサンプルを作製した。

【0044】(参考例1) 光反射層を金で形成した以外は、比較例1と同様にしてサンプルを作製した。以上のようにして得られた実施例5、比較例3以外の各サンプルに、データの記録を行なった。CDライティングソフトウェアにより、ホストコンピュータからデータを送信・変換し、CDレコーダー(SONY製 CDW-900E)により74分間のEFM信号の記録を行なった。なお、CDレコーダーの記録用ピックアップに用いられている半導体レーザーの波長は780nm、光学レンズの開口度NAは0.50である。

【0045】次に、全てのサンプルについてブロックエラーレートの最大値をCD用信号評価機にて測定した。CD用信号評価機の読取り用ピックアップに用いられている半導体レーザーの波長は780nm、光学レンズの開口度NAは0.45である。まず、初期のブロックエラーレートの最大値を測定し、その後、各サンプルを高温高湿度(80℃、85%RH)の条件下に1000時間放置し、さらに通常環境下に一昼夜放置した後、再度、ブロックエラーレートの最大値の測定を行なった。結果を表1に示す。

【0046】

【表1】

トの最大値はほとんど変化していない。これは、参考例1の、金で形成された反射層を有するサンプルと同等の結果である。これに対し、銀の光反射層に表面処理を施さなかった比較例1および比較例3では、高温高湿試験後のブロックエラーレートの最大値は、試験前の10倍程度になっている。

【0048】また、本発明とは異なる化合物で銀の光反射層に表面処理を行なった比較例2では、比較例1や比較例3に比べれば小さいものの、やはり高温高湿試験後のブロックエラーレートの最大値が4倍程度に増加した。以上の結果より、本発明の光記録媒体は、高い反射率と耐久性とを兼ね備えたものであることが明らかになった。

【0049】

【発明の効果】 上述した請求項1および請求項2に係る発明によれば、銀または銀を主成分とする合金からなる光反射層の化学的安定性が向上し、高い反射率と優れた

信頼性および耐久性を有する光記録媒体を安価に提供することができるという効果がある。

【0050】また、請求項3に係る発明によれば、有機色素記録層による光ビームの減衰を補うのに十分な高い反射率と、優れた信頼性および耐久性とを有する銀または銀を主成分とする合金の光反射層が得られ、高性能の追記型の光記録媒体を安価に提供することができるという効果がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の一実施形態である追記型光ディスクの層構成を示す断面図

【符号の説明】

- 1 基板
- 2 有機色素記録層
- 3 光反射層
- 4 保護層

【図1】

